

Home &gt; IP Services &gt; PatentScope &gt; Patent Search

Search result: 1 of 1

**(WO/2001/033620) POLISHING COMPOUND FOR SEMICONDUCTOR CONTAINING PEPTIDE**

Biblio. Data	Description	Claims	National Phase	Notices	Documents
--------------	-------------	--------	----------------	---------	-----------

**Latest bibliographic data on file with the International Bureau**

**Publication Number:** WO/2001/033620      **International Application No.:** PCT/JP2000/007725  
**Publication Date:** 10.05.2001      **International Filing Date:** 02.11.2000  
**Chapter 2 Demand Filed:** 21.03.2001

**Int. Class.:** C09G 1/02 (2006.01), C09K 3/14 (2006.01)

**Applicants:** SEIMI CHEMICAL CO., LTD. [JP/JP]; 3-2-10, Chigasaki Chigasaki-city, Kanagawa 253-8585 (JP) (*All Except US*).  
 SUNAHARA, Kazuo [JP/JP]; Seimi Chemical Co., Ltd. 3-2-10, Chigasaki Chigasaki-city, Kanagawa 253-8585 (JP) (*US Only*).  
 TSUGITA, Katsuyuki [JP/JP]; Seimi Chemical Co., Ltd. 3-2-10, Chigasaki Chigasaki-city, Kanagawa 253-8585 (JP) (*US Only*).  
 SHINMARU, Sachie [JP/JP]; Seimi Chemical Co., Ltd. 3-2-10, Chigasaki Chigasaki-city, Kanagawa 253-8585 (JP) (*US Only*).

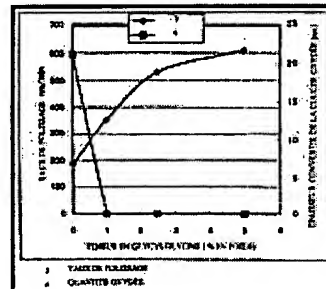
**Inventors:** SUNAHARA, Kazuo [JP/JP]; Seimi Chemical Co., Ltd. 3-2-10, Chigasaki Chigasaki-city, Kanagawa 253-8585 (JP).  
 TSUGITA, Katsuyuki [JP/JP]; Seimi Chemical Co., Ltd. 3-2-10, Chigasaki Chigasaki-city, Kanagawa 253-8585 (JP).  
 SHINMARU, Sachie [JP/JP]; Seimi Chemical Co., Ltd. 3-2-10, Chigasaki Chigasaki-city, Kanagawa 253-8585 (JP).

**Agent:** SENMYO, Kenji; Torimoto Kogyo Bldg. 38, Kanda-Higashimatsushitacho Chiyoda-ku, Tokyo 101-0042 (JP).

**Priority Data:** 11/313553 04.11.1999 JP

**Title:** POLISHING COMPOUND FOR SEMICONDUCTOR CONTAINING PEPTIDE

**Abstract:** A polishing compound comprising polishing abrasive grain and peptide; a polishing compound slurry comprising an aqueous medium and the polishing compound suspended therein preferably together with an oxidizing agent and preferably at a pH of 7 or higher; a method of polishing a layer of a metal such as copper and/or a barrier layer which comprises polishing by the use of a polishing cloth of a CMP apparatus carrying the polishing compound slurry thereon. The polishing compound and the polishing method can be used in the CMP process in a semiconductor manufacturing process for polishing a metal layer and/or a barrier layer while suppressing the excess oxidation of the metal layer and for controlling polishing rate in accordance with the use of the resultant product.



**Designated States:** AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.  
 African Regional Intellectual Property Org. (ARIPO) (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW)  
 Eurasian Patent Organization (EAPO) (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM)  
 European Patent Office (EPO) (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR)  
 African Intellectual Property Organization (OAPI) (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Publication Language:** Japanese (JA)

**Filing Language:** Japanese (JA)

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. 7  
H01L 21/304

(11) 공개번호 특2002-0044587  
(43) 공개일자 2002년06월15일

(21) 출원번호	10-2002-7005567		
(22) 출원일자	2002년04월30일		
번역문 제출일자	2002년04월30일		
(86) 국제출원번호	PCT/JP2000/07725	(87) 국제공개번호	WO 2001/33620
(86) 국제출원출원일자	2000년11월02일	(87) 국제공개일자	2001년05월10일

(81) 지정국      국내특허 : 아랍에미리트, 안티구아바부다, 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아-헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 벨리즈, 캐나다, 스위스, 중국, 코스타리카, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 도미니카연방, 알제리, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그레나다, 그루지야, 가나, 감비아, 크로아티아, 헝가리, 인도네시아, 이스라엘, 인도, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기즈, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 라이베리아, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 모로코, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아, 몽고, 말라위, 멕시코, 모잠비크, 노르웨이, 뉴질랜드, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 슬로베니아, 슬로바키아, 시에라리온, 타지키스탄, 투르크메니스탄, 터키, 트리니다드토바고, 탄자니아, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 유고슬라비아, 남아프리카, 짐바브웨,  
AP ARIPO특허: 가나, 감비아, 케냐, 레소토, 말라위, 모잠비크, 수단, 시에라리온, 스와질랜드, 탄자니아, 우간다, 짐바브웨,  
EA 유라시아특허: 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기즈, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크메니스탄,  
EP 유럽특허: 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 핀란드, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 사이프러스, 터키,  
OA OAPI특허: 부르키나파소, 베냉, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기네, 기네비소, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고,

(30) 우선권주장      JP-P-1999-0031    1999년11월04일      일본(JP)  
3553

(71) 출원인      세이미 케미칼 가부시끼가이샤  
아모리 다이쥰  
일본 가나가와켄 지가사끼시 지가사끼 3쵸메 2방 10고

(72) 발명자      스나하라가즈오  
일본가나가와켄지가사끼시지가사끼3쵸메2방10고세이미케미칼가부시끼가이샤나  
쓰기따가쓰유키  
일본가나가와켄지가사끼시지가사끼3쵸메2방10고세이미케미칼가부시끼가이샤나  
신마루사찌에  
일본가나가와켄지가사끼시지가사끼3쵸메2방10고세이미케미칼가부시끼가이샤나

(74) 대리인 특허법인코리아나

심사청구 : 없음

---

(54) 펩티드를 함유한 반도체용 연마제

---

요약

연마 지립 및 펩티드를 함유한 연마제; 수계 매체 및, 바람직하게는 산화제와 함께 pH를 바람직하게는 7 이상으로 현탁시킨 연마제를 포함하는 연마제 슬러리; 및 연마제 슬러리를 CMP 장치의 연마포에 담지시켜 연마하는 것을 포함하는 Cu 등 금속층 및/또는 배리어층 등을 연마하는 방법이 개시된다.

반도체 제조공정의 CMP 공정에서 금속층의 과도한 산화를 억제하면서 금속층 및/또는 배리어층 등의 연마율, 그리고 생성물의 용도에 따른 연마율의 조정용 연마제 및 연마 방법을 사용할 수 있다.

대표도

도 1

명세서

기술분야

본 발명은 반도체 집적회로 제조공정에서 화학적 기계 연마에 사용되는 연마제에 관한 것으로, 그리고 이 연마제를 사용한 반도체기판 상에 형성된 금속층 및/또는 배리어(barrier)층의 연마방법에 관한 것이다.

배경기술

현재, 각종 디지털 가전제품, 모빌 컴퓨터, 휴대 정보통신 기기 등의 소형화, 고기능화, 고속화, 저소비전력화의 요청에 따라, 이들 기기의 키 컴포넌트로서 장착되어 사용되는 반도체 집적회로(이하, 간단히 반도체장치 또는 반도체 디바이스 등이라고 함)에서도 미세화·고밀도화의 검토가 계속되고 있다. 그래서, 기판 상에 형성된 절연층 상에, 서브미크론의 디자인 룰의 미세한 선폭의 배선 패턴을 매입하고, 이 미세한 배선구조를, 절연층을 통해 보다 다층 적층화하여 고밀도화한 다층 배선구조가 추구하고 있다.

이렇게 다층 배선구조에 의해 반도체장치의 미세화·고밀도화가 진행되면, 각층 표면의 요철이 심해져 그 요철 단차가 리소그래피 광학계의 초점 심도를 넘게 된다. 이런 점이 다층 배선공정에서 단선이나 쇼트의 원인이 되는 등 각종 문제를 야기시키기 때문에, 제조공정의 적당한 단계에서 반도체기판 표면을 평탄화하는 것이 필수적이다.

따라서, 평탄화처리의 중요한 키 테크놀로지로서, 다층 배선구조의 반도체장치의 제조공정에서 그 각각의 층(반도체기판 상)에 형성된 절연막 및/또는 금속막을 초정밀하게 평탄화할 수 있는 폴리싱 기술인 화학적 기계 연마(Chemical Mechanical Polishing: 이하, CMP라고 함)가 주목받고 있다.

종래에, 반도체의 배선재료로서, 드라이에칭 등으로 쉽게 패터닝할 수 있다는 면에서, 알루미늄(Al)계의 배선재료가 많이 사용되고 있다. 그러나, Al계의 경우, 배선폭 0.25 $\mu$ m이하라는 디자인 룰 아래에서는 소자간의 절연 저항을 무시할 수 없게 되어 큰 배선 지연시간이 생기게 된다. 또, 이와 함께 Al계 배선간의 기생용량에서 기인되는 충방전(充放電)에 의한 파워 손실이 모빌 기기 등의 저소비 전력화에 대한 큰 장애가 되는 것이 문제가 되고 있다.

그래서, 보다 낮은 저항 재료인 구리(Cu) 배선 및 Cu 합금 배선(이하, Cu 등이라고 함) 등을 차세대 반도체장치의 다층 배선재료로서 사용하고자 하는 시도가 행해지고 있다. Cu 등에 대해서는 드라이에칭 온도를 높게 할 필요가 있고, Al과 같이 쉽게 드라이에칭에 의한 박막 패터닝을 할 수는 없다. 그래서, 통상 층간절연층 상의 배선홀 및 비어홀(컨택트홀)에 전해도금 등의 수단으로 Cu 등을 매입하고, 이것을 CMP 연마하여 여분의 Cu 등의 평탄화가 이루어진다. 이것은 IBM사의 제창에 관한 대마신(Damascene)법이라고 하는 기술로서, 이렇게 해서 Cu 등의 금속의 CMP기술(소위 메탈 CMP)은 앞으로의 반도체 디바이스의 주요 기술로 되고 있다.

메탈 CMP의 일반적인 원리는 다음과 같다. 즉, 연마제 중의 산화제는 금속 표면을 산화시켜 표면에 금속산화물의 박막을 형성한다. 이 금속산화물은 통상 부동태(不動態)이고, 부동태화된 표면에서는 그 이상의 반응은 진행되지 않는다. 이 금속산화물의 박막은 통상 금속 자체의 박막보다 약하기 때문에, 연마패드와 접촉되는 부분은 연마 지립(低粒; abrasive grain)에 의해 기계적으로 쉽게 제거될 수 있고 다시 금속표면이 노출된다. 이것은 산화제에 의해 다시 산화되는 공정이 반복되어 금속막의 연마가 가능해지는 것으로 설명된다.

그러나, 본 발명자들이 검토한 바에 따르면 금속 중 Cu 등의 경우에는 텅스텐 등과 비교하여 CMP를 적용시키는 것은 그 정도로 쉽지는 않다. 이런 점 중에 하나는 구리의 산화물 박막의 형성의 메카니즘이 명확히 되어 있지 않기 때문이다. CMP에 적용하기 위해서는, 구리의 산화물 피막을 금속구리 표면에 형성하는 것이 기본적으로 필요하지만, 종래의 연마제에서는 종종 적당한 두께 또는 필요한 최저한도 두께의 구리산화물의 피막을 형성하기 어려웠다. 만일, 필요 이상의 두께를 갖는 산화구리의 박막이 형성되면, 그 두꺼운 산화구리 막은 그다지 취약하지 않아 연마 지립에 의해 제거될 수 없고 오히려 연마를 저해하게 되기 때문에, 연마율은 크게 저하된다는 문제가 있다.

이렇게 종래의 연마제에서는 문제가 되었던 반도체장치의 미소 미세화에 적합한 연마제, 특히 Cu 등의 금속층을 충분한 연마율로 연마할 수 있으며 반도체기판 표면을 완전히 평탄화(글로벌 플라나리제이션)할 수 있는 우수한 연마제가 필요하다.

본 발명의 목적은 반도체 디바이스의 제조공정에서 메탈 CMP용으로서 충분한 연마율을 갖는 연마제를 제공하는 것으로, 특히 Cu 등의 금속층을 연마할 때에 충분한 연마율을 달성할 수 있는 연마제를 제공하는 것을 목적으로 한다.

#### 발명의 상세한 설명

#### 발명의 개시

(1) 본 발명에 의하면 반도체 디바이스의 제조공정에서 화학적 기계 연마용 연마제로서, 연마 지립 및 펄티드를 함유하고, 반도체기판 상에 형성된 금속층 및/또는 배리어층을 연마하기 위한 연마제가 제공된다.

(2) 또한, 본 발명에 의하면 상기 연마제를 화학적 기계 연마장치의 연마포(布)에 담지시키고, 즉 구체적으로는 상기 연마제의 슬러리를 화학적 기계 연마장치의 연마포에 공급하면서 금속층을 갖는 반도체기판의 금속층 및/또는 배리어층의 적어도 일부를 연마하는 것을 특징으로 하는 반도체기판의 연마방법이 제공된다.

#### 발명을 실시하기 위한 실시형태

본 발명의 또 다른 실시형태는 다음과 같은 설명에서 알 수 있을 것이다.

본 발명의 연마제의 연마 지립으로서 반도체기판 상에 형성된 금속층 연마에 통상 사용되는 화학적 기계 연마용 연마 지립이 사용된다.

연마 지립으로서, 산화세륨( $\text{CeO}_2$ ), 알루미늄(산화알루미늄:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), 이산화규소( $\text{SiO}_2$ ), 산화지르코늄( $\text{ZrO}_2$ ), 산화티탄( $\text{TiO}_2$ ), 산화게르마늄( $\text{GeO}$ ,  $\text{GeO}_2$ ), 질화규소( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) 등이 예시된다. 그 중에서도, 후술되는 펩티드를 함유시킨 경우의 효과가 높아진다는 면에서, 산화세륨이나 알루미늄을 바람직한 것으로 들 수 있다. 특히, 산화세륨은 기본적으로  $\text{SiO}_2$ 에 대하여 매우 유효한 지립이다. 이런 면에서 금속층인 구리 배선의 연마중점 근방에서 표면으로 나오는  $\text{SiO}_2$ 도 연마되기 쉽고, 금속층 및/또는 배리어층과  $\text{SiO}_2$ 층(절연막)이 혼재하는 표면을 연마할 때의 연마 지립으로서 특히 유효하다.

또, 본 발명에서 연마 지립으로서 산화세륨과 알루미늄을 동시에 사용하는 것은 금속층, 배리어층, 절연막( $\text{SiO}_2$ )층을 갖는 반도체기판 표면을 연마할 때에 금속층, 배리어층, 절연막( $\text{SiO}_2$ )층 각각에 대한 연마율비를 최적화시키는 데에 바람직하다. 이 때에는 산화세륨과 알루미늄의 비율을 적절하게 변경함으로써 상기 연마율비를 컨트롤할 수 있다.

또한, 산화세륨이나 알루미늄으로 이루어진 연마 지립을 주체로 하고, 여기에 상기한 것 이외의 연마 지립을 병용할 수도 있다. 병용하는 경우에는, 산화세륨 및/또는 알루미늄의 합계 중량에 대하여 그 30중량% 이하, 바람직하게는 15중량% 이하로 하는 것이 바람직하다.

이들 지립의 중량평균입자경은 특별히 한정되지 않지만, 금속층 및/또는 배리어층의 연마율 유지와 스크래치 발생을 방지한다는 관점에서 통상  $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ , 바람직하게는  $0.1 \sim 0.3 \mu\text{m}$ 이다.

또, 본 발명에서 중량평균입자경은 질량기준으로 입도분포를 구하고, 전체 질량을 100%로 한 누적 커브에서 그 누적 커브가 50%가 되는 점의 입자경이다. 이것을 질량기준누적 50% 직경이라고도 한다(예컨대, 화학공업편람 「개정5판」(화학공학회편) pp220~221의 기재 참조). 입자경의 측정은 물 등의 매체에 초음파처리 등으로 충분히 분산시켜 입도분포 측정함으로써 실행된다.

본 발명의 연마제는 연마 지립을 물 또는 수성매체(본 명세서에서는 양자를 합쳐 「수성매체」라고 함)에 교반 혼합한 후, 호모게니저, 볼밀 등으로 충분히 분산시켜 연마 지립이 0.1~30중량%, 바람직하게는 1~15중량% 분산되어 있는 슬러리(이하, 연마제 슬러리라고도 함)로서 사용하는 것이 바람직하다. 여기에서 말하는 수성매체란 물을 주체로 하고, 여기에 메탄올, 에탄올, 이소프로판올 등과 같은 수용성 또는 물과 혼합할 수 있는 유기용매를 20중량% 이하, 바람직하게는 10중량% 이하 정도 함유된 혼합용매이다.

본 발명에서 사용되는 연마 지립인 산화세륨 등의 산화물 지립은 시판품을 입수할 수 있으나, 또 탄산회토 등의 원료를 전기로 안에서 소성시킴으로써 쉽게 얻을 수도 있다. 원료의 입자경 등을 분쇄 등으로 조정함으로써 지립의 입자경을 원하는 범위로 조정할 수 있다. 또, 소성 후 분급(分級) 등을 실행하고, 바람직하게는 입자경의 것을 선택할 수도 있다. 분급 조작으로서는 건식 분급도 가능하지만, 보다 정밀도가 높은 분급을 할 수 있는 습식 분급이 바람직하다.

본 발명의 연마제는 이상과 같은 연마 지립과 함께 적어도 펩티드를 함유하는 것을 특징으로 한다.

본 발명에서 사용되는 펩티드로서는 특별히 한정되지는 않지만, 통상 2~100개의 아미노산 단위를 포함하는 것으로, 2~30개의 아미노산단위를 포함하는 것이 바람직하고, 2~10개의 아미노산 단위를 포함하는 것(소위 올리고펩티드)이 더욱 바람직하다.

아미노산 단위로서는, 예컨대 글리신(Gly), 알라닌(Ala), 발린(Val), 로이신(Leu), 이소로이신(Ileu), 세린(Ser), 트레오닌(Thr), 티로신(Thre), 시스테인(Cys), 시스틴(Cys·Cys), 메티오닌(Met), 아스파라긴산(Asp), 글루타민산(Glu), 리신(Lys), 아르기닌(Arg), 히스티딘(His), 프롤린(Pro), 옥시프롤린(Hpro), 페닐알라닌(Phe), 티로신(Tyr), 트립토판(Trp) 등을 들 수 있다.

또한, 이들 아미노산 단위에서 얻은 펩티드로서는 글리실글리신(이를 Gly-Gly라고 표기함. 이하, 동일하게 표기함), 알라닐-알라닌(Ala-Ala), 글리실알라닌(Gly-Ala), 알라닐글리신(Ala-Gly), 글루타밀-글루타민산(Glu-Glu),

글리실글리실글리신(Gly-Gly-Gly), 글리실알라닐세린(Gly-Ala-Ser), 글리실페닐알라닌(Gly-Phe), 알라닐시스테인글리신(Ala-Cys-Ser), 글리실알라닌발린(Gly-Ala-Val), 글루타밀시스테인글리신(Glu-Cys-Gly)(글루타민), 로이실글리실글리신(Leu-Gly-Gly) 등을 들 수 있다.

또, 이것들의 2량체, 3량체, 4량체, 5량체, 6량체, ... 마다 다량체일 수도 있다. 이 경우, 예컨대, 글리실알라닌(Gly-Ala)의 5량체(Gly-Ala)<sub>5</sub>와 알라닐글리신(Ala-Gly)의 3량체를 (Ala-Gly)<sub>3</sub> 등으로 표기한다.

이들 펩티드는 상기 아미노산을 원료로 하고 적당한 보호기나 축합제를 사용하여 축합함으로써 얻을 수도 있고, 단백질 가수분해함으로써 쉽게 얻을 수도 있다. 또, 시판되고 있는 것을 사용할 수도 있다.

그 중에서도 입수 용이성을 고려하면, 글리실글리신(Gly-Gly), 알라닐-알라닌(Ala-Ala), 글리실알라닌(Gly-Ala), 알라닐글리신(Ala-Gly), 글리실글리실글리신(Gly-Gly-Gly) 및 이것들의 2~7량체가 바람직하다.

본 발명의 연마제 중의 펩티드 함유량은 연마제 슬러리로 한 경우, 0.1~20중량%, 바람직하게는 0.5~10중량%, 더 바람직하게는 1~7중량%이다. 펩티드의 함유량이 이보다 너무 적은 경우에는, 금속층의 과도한 산화를 방지한다는 효과를 발휘할 수 없고, 또 이보다 과잉으로 함유시켜도 그 이상의 효과는 기대할 수 없어 소용없다.

금속의 CMP로 반도체기판의 금속층을 연마하는 경우에는, 충분한 연마율을 얻기 위해서, 이 금속층 표면을 산화시키면서(즉, 표면에 얇은 산화막을 형성하여 표면을 활성화시키며) 연마를 할 필요가 있고, 산화제를 연마제 슬러리 중에 함유시키는 것이 바람직하다. 산화제로서는, 공지된 과산화수소, 과산화요소, 과아세트산, 질산철, 요오드산염 등을 사용할 수 있다. 특히, Cu 등을 연마하는 경우에는, 산화력이 강하여 금속 표면에 금속산화물 박막을 형성하기 쉽기 때문에, 그럼으로써 연마율을 대폭 향상시킬 수 있다는 면에서 과산화수소가 바람직하다.

그러나, 산화제로서 산화력이 강한 과산화수소를 사용한 경우에는, 필요 이상으로 금속층이 산화되어 두꺼운 금속산화물층이 표면에 형성되고, 상기한 바와 같이 그럼으로써 연마가 저해되기 때문에 오히려 연마율이 저하되는 현상이 나타나기 쉽다. 특히, 연마 지립으로서 그 자체에 산화력이 있는 산화세립이나 알루미나를 사용한 경우에는 이 지립에 의한 산화작용과 함께 보다 과도하게 금속층의 산화가 일어난다.

본 발명에서는 이러한 상황에서 연마제 중에 상기한 글리실글리신이나 글리실알라닌 등과 같은 펩티드를 함유시킴으로써, 과산화수소나 산화세립 지립 등에 의해 Cu 등의 금속이 과도하게 산화되는 것을 방지할 수 있어 금속층에 대한 높은 연마율을 유지할 수 있다.

본 발명의 연마제는 특히 반도체 디바이스 제조공정에서 금속층의 연마제로서 사용된다. 연마제 슬러리는 그 pH에 의해 연마력에 변화가 생기기 때문에, 일반적으로 연마제의 산화력이나 연마대상물인 금속 종류를 고려하여 pH 조정제로 적절한 pH를 선택하여 사용한다. 본 발명의 연마제에서는 통상 pH를 7~13.0, 바람직하게는 pH를 7~10.0, 더욱 바람직하게는 pH7.5~9.5 정도로 함으로써, 더 높은 평탄화능력을 얻을 수 있다.

pH 조정제는 수용액 중에서 염기성을 띠는 것이라면 특별히 한정되지 않고, 공지된 산이나 알칼리성분을 사용할 수 있으나, CMP 후의 세정의 용이성이나 저렴한 가격 면에서 암모니아나 염기성 알칼리 금속화합물이 바람직하다. 암모니아는 pH 조정이 쉽다는 면에서 특히 바람직하고, 연마 지립을 물에 분산시킨 연마제 슬러리에 암모니아가스를 분사하거나 암모니아수 등을 첨가하여 목적하는 pH로 쉽게 조정할 수 있다. 또, 염기성 알칼리 금속화합물로서는 수산화나트륨이나 수산화칼륨 등을 들 수 있으나, 세정의 용이함 면에서 수산화칼륨이 특히 바람직하다.

또한, pH 조정제로서 복수의 산이나 알칼리 성분을 사용하여 pH 완충작용으로 pH를 안정시키는 것도 유용한 경우가 있다.

또, 암모늄이온은 Cu와 수용성 구리아모니아 착체(암민 착체)를 형성하기 때문에, 경우에 따라서는 Cu의 연마를 촉진하기 위해서 암모늄이온의 공급원이 되는 탄산암모늄, 중탄산암모늄 등과 같은 암모늄화합물을 연마 슬러리에 첨가할 수도 있다. 또한, 1급 내지 3급 아민이나 히드록실아민일 수도 있다. 그리고, 본 발명자들이 제안하고 있는 바와 같이, 경우에 따라서는 pH 조정제로서 수산화테트라메틸암모늄, 수산화테트라에틸암모늄 등과 같은 제 4급 암모늄염을 사용할 수도 있다.

본 발명자들의 검토에 따르면, 후기 실시예에서도 나타난 바와 같이 종래의 Cu 등의 금속층용 연마제에서는, 과산화수소 등의 산화제에 의해 금속층이 과도하게 산화되고, 예컨대 표면에 20~35nm 정도의 불필요하게 두꺼운 금속산화층이 형성되어 연마율을 크게 저하시켰다. 반면에, 본 발명의 연마제에서는, 펩티드를 함유시킴으로써, 이러한 과도한 금속층의 산화, 특히 Cu 등의 산화를 방지할 수 있고, 금속층의 연마 메카니즘을 원활하게 진행시키는 필요 최소한의 두께의 산화막만 형성시킬 수 있다. 따라서, 과산화수소와 같은 강력한 산화제를 함유하는 계에서도, 과도한 산화를 방지할 수 있기 때문에, 금속층에 대한 높은 연마율을 유지할 수 있어 특히 유용하다.

이러한 금속층의 과도한 산화방지를 위해서는 착체를 형성하는 아미노산 등의 착체 형성제를 사용할 수도 있으나, 펩티드의 경우에는 아미노산 등보다 그 효과가 훨씬 크다. 이것은 통상 산화구리를 생성하는 산화환원 전위영역 및 pH영역에서 펩티드가 다좌 배위자가 되기 때문에, 아미노산과 비교하여 훨씬 안정된 구리펩티드 착체를 제조하기 때문이라고 볼 수 있다.

또, 구리배선의 경우 절연막 중으로 Cu가 확산되는 것을 방지하기 위한 배리어층으로서 예컨대 탄탈(Ta)이 사용된다. 따라서, 구리 배선의 연마에서는, 구리와 그 배리어층으로서 사용되는 탄탈을 동시에 연마하는 것도 요구된다. 이 경우 탄탈에 대하여 높은 연마율을 얻기 위해서는, 수산화칼륨이나 제 4급 암모늄염 등에 의한 강염기성 연마제 슬러리의 조건이 바람직하게 사용되지만, 이 조건에서는 Cu 등이 보다 산화되기 쉽다는 문제가 생긴다.

본 발명에서는 이러한 조건에서도 연마제 중에 글리실글리신 등의 펩티드를 함유하고 있기 때문에, 상기한 바와 같이 구리의 과도한 산화가 방지된다는 효과를 갖는다. 또, Cu 등과 탄탈을 동시에 연마하는 조건 하에서는, 연마제 슬러리 중에 암모니아가 존재하면 구리는 수용성 구리아모니아 착체를 형성하기 쉬워져 연마가 촉진된다. 따라서, 탄탈에 대한 구리의 연마율이 너무 높아지지 않도록 하기 위해서는, pH 조정제로서는 암모니아보다 수산화칼륨을 사용하는 것이 바람직하다.

본 발명의 연마제 슬러리에는 용도에 따라 추가로 분산제, 증점제, 곰팡이방지제, 소포제, 계면활성제 등을 적절하게 첨가하여 사용할 수도 있다.

본 발명의 연마제 슬러리를 사용하여 반도체기판 상에 형성된 금속층을 연마하는 연마공정은 통상적인 방법에 따라 실행할 수 있다. 예컨대, 상부에 반도체기판 등의 피연마재를 유지하면서 회전을 가하는 구동장치를 구비한 폴리싱헤드 및 이에 대향하는 하부의 폴리싱패드(연마포)가 접촉되어 있는 회전할 수 있는 정반(플라텐)으로 이루어진 CMP장치에서, 이 연마포에 본 발명의 연마제를 담지시키고, 즉 구체적으로는 pH를 조정한 본 발명의 연마제 슬러리를 이 연마포 상에 공급하면서 50~300rpm 정도로 회전하는 반도체기판과 접촉시켜 그 평탄화를 실행하면 된다.

이렇게 해서 반도체기판 상에 형성된 금속층, 특히 바람직하게는 Cu 등의 금속층 및/또는 탄탈 등의 배리어층의 적어도 일부를 연마하여 그 금속층의 수십nm 내지 수천nm를 제거하여 평탄화시킨다.

또, 본 발명의 연마대상으로 하는 금속층은 특별히 한정되지는 않지만, Cu 등을 비롯하여 W, Al, Ti나 이것들의 합금이고, 그리고 배리어층은 Ti, W, Ta 또는 Ta와 Al, Ti, Si, W, Mo, Zn 등과 같은 합금, Ta나 Ti의 질화물 또는 산화물이 바람직한 것으로 예시된다.

#### 도면의 간단한 설명

도 1은 예 1의 연마 슬러리의 연마율 및 환산 산화물 두께의 그래프이다.

도 2는 예 2의 연마 슬러리의 연마율 및 환산 산화물 두께의 그래프이다.

도 3은 예 3의 연마 슬러리의 연마율 및 환산 산화물 두께의 그래프이다.

도 4는 예 4의 연마 슬러리의 연마율 및 환산 산화물 두께의 그래프이다.

도 5는 예 5의 연마 슬러리의 연마율 및 환산 산화물 두께의 그래프이다.

도 6은 예 6의 연마 슬러리의 연마율 및 환산 산화물 두께의 그래프이다.

도 7은 예 7의 연마 슬러리의 연마율 및 환산 산화물 두께의 그래프이다.

#### 실시예

다음에 본 발명의 실시예를 설명하는데, 본 발명의 기술적 범위가 이것에 한정되지는 않는다.

예 1~7과 같이 연마제 슬러리를 제조하고, 연마율 및 구리산화물 두께를 측정한다. 또, 예 1~2, 예 4~5 및 예 7은 실시예, 제 3 및 제 6은 비교예이다.

#### (I) 연마제 슬러리의 제조

① 시판되는 고순도 알루미늄( $Al_2O_3$ )을 중량평균입자경  $0.2\mu m$ 가 되도록 분급하여 알루미늄 지립으로 한다.

② 시판되는 고순도 탄산세륨을 습식 분쇄하고, 건조시킨 후  $700^\circ C$ 에서 소성시켜 산화세륨으로 한다. 이것을 중량평균 입자경  $0.2\mu m$ 로 분급하여 산화세륨 지립으로 한다.

상기 각 지립을 사용하여 다음과 같이 연마제 슬러리를 조정한다.

[예 1] 이온 교환수에 알루미늄 3중량%, 글리실글리신(Gly-Gly), 과산화수소 3중량%를 첨가, 암모니아로 pH를 8로 조정한다. 글리실글리신의 양이 0중량%, 1중량%, 2.5중량%, 5중량%인 4종류의 연마제 슬러리의 샘플을 만든다.

[예 2] 이온 교환수에 알루미늄 3중량%, (글리실알라닌의 5량체(Gly-Ala)<sub>5</sub>), 과산화수소 3중량%를 첨가, 암모니아로 pH를 8로 조정한다. (Gly-Ala)<sub>5</sub>의 양이 0중량%, 1중량%, 2.5중량%, 5중량%인 4종류의 연마제 슬러리의 샘플을 만든다.

[예 3] 이온 교환수에 알루미늄 3중량%, 글리신, 과산화수소 3중량%를 첨가, 암모니아로 pH를 8로 조정한다. 글리신의 양이 0중량%, 1중량%, 2.5중량%, 5중량%인 4종류의 연마제 슬러리의 샘플을 만든다.

[예 4] 이온 교환수에 알루미늄 3중량%, 글리실글리신, 과산화수소 0.5중량%를 첨가, 수산화칼륨으로 pH를 13으로 조정한다. 글리실글리신의 양이 0중량%, 1중량%, 2.5중량%, 5중량%인 4종류의 연마제 슬러리의 샘플을 만든다.

[예 5] 이온 교환수에 알루미늄 3중량%, (Gly-Ala)<sub>5</sub>, 과산화수소 0.5중량%를 첨가, 수산화칼륨으로 pH를 13으로 조정한다. (Gly-Ala)<sub>5</sub>의 양이 0중량%, 1중량%, 2.5중량%, 5중량%인 4종류의 연마제 슬러리의 샘플을 만든다.



[예 6] 이온 교환수에 알루미늄 3중량%, 글리신, 과산화수소 0.5중량%를 첨가, 수산화칼륨으로 pH를 13으로 조정한다. 글리신의 양이 0중량%, 1중량%, 2.5중량%, 5중량%인 4종류의 연마제 슬러리의 샘플을 만든다.

[예 7] 이온 교환수에 산화세륨 3중량%, 글리실글리신을 첨가한다. 글리신의 양이 0중량%, 0.1중량%, 1중량%인 3종류의 연마제 슬러리의 샘플을 만든다.

[예 8] 이온 교환수에 글리실글리신 1중량%를 첨가, 산화세륨 및 알루미늄을 표 2에 나타낸 바와 같은 조성이 되도록 첨가하여 연마제 슬러리의 샘플을 만든다.

## (II) 연마율과 구리산화물 두께의 측정

상기 예 1~7의 연마제 슬러리에 대하여 다음과 같은 ① 연마조건에서 2분간 구리판, 탄탈판 또는 석영유리판의 연마시험을 하고, 다음과 같은 조건에서 ② 연마율 및 ③ 구리산화물 두께를 측정한다.

예 1의 연마제 슬러리로 구리를 연마한 결과 및 구리의 환산 산화물 두께를 도 1에 나타낸다.

다음에 동일하게 하여 예 2~7의 연마제 슬러리를 사용한 결과를, 각각 도 2~7에 나타낸다. 또한, 표 1에 연마율 및 환산 산화물 두께를 연마조건과 함께 정리하여 나타낸다. 또, 표에서  $pH_0$ 는 pH 조정 전의 값, pH는 pH를 조정 한 후의 값이다.

또, 예 8의 연마 슬러리에 대하여 다음과 같은 ① 연마조건에서 2분간 구리판, 탄탈판 또는 석영유리판의 연마시험을 동일하게 하고, 다음 조건에서 ④ (Ta/Cu 연마율비의 측정) 및 ⑤ (석영유리/Cu 연마율비의 측정)를 측정한다. 결과를 표 2에 나타낸다.

### ① 연마조건

연마기: NF-300 (㈸나노팩터사 제조)

연마대상: 구리판 (니라코㈸ 제조)

: 탄탈판 (니라코㈸ 제조)

: 석영유리판

연마압력: 200g/cm<sup>2</sup>

연마패드: IC1400 (로테르사 제조)

회전수: 헤드 60rpm, 정반(定盤) 60rpm

연마제 슬러리 공급속도: 30ml/min

### ② 연마율의 측정

연마 전후의 피연마물의 중량차이를 측정하고 피연마물의 면적 및 피연마물의 밀도로부터 중량 감소분의 피연마물의 두께로 환산하여 연마율(nm/min)을 구한다.

### ③ 구리산화 두께의 측정

각 연마제 슬러리에 플루오르산을 0.5중량% 첨가, 구리판을 이 슬러리에 2분간 침지시키고, 침지 전후의 구리판의 중량차이로부터 산화구리의 두께로 환산한 환산 구리산화물 두께(nm)를 계산한다.

④ Ta/Cu 연마율비 측정

탄탈판 연마 전후의 피연마물의 중량차이와 구리판 연마 전후의 피연마물의 중량차이를 측정하고, (탄탈판 연마 전후의 피연마물의 중량차이/구리판 연마 전후의 피연마물의 중량차이)로부터 Ta/Cu 연마율비를 구한다.

⑤ 석영유리/Cu 연마율비의 측정

석영유리판 연마 전후의 피연마물의 중량차이와 구리판 연마 전후의 피연마물의 중량차이를 측정하고, (석영유리판 연마 전후의 피연마물의 중량차이/구리판 연마 전후의 피연마물의 중량차이)로부터 석영유리/Cu 연마율비를 구한다.

[표 1]

예		지립 종류		pH/pH <sub>0</sub> (pH 조정제)		펩티드또는아미노산		펩티드 첨가량을 0 →5중량%와 증가시킨 경우의 변화	
연마율				환산 산화물 두께					
nm/min				nm					
1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8/4(암모니아)	Gly-Gly	190 →610	22 →0				
2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8/4(암모니아)	(Gly-Ala) <sub>5</sub>	190 →490	22 →0				
3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8/4(암모니아)	글리신	190 →530	22 →1				
4	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13/4(KOH)	Gly-Gly	80 →116	35 →1				
5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13/4(KOH)	(Gly-Ala) <sub>5</sub>	80 →100	35 →0				
6	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13/4(KOH)	글리신	80 →121	35 →20				
7	CeO <sub>2</sub>	-	Gly-Gly	23 →5	43 →0				

알루미나 중량 %	산화 세륨 중량 %	T a / C u 연마율비	석영유리 / C u 연마율비
0	0	0. 0 0	1. 9 0
0	0. 2	0. 7 7	1. 9 9
0	1. 0	1. 7 6	9. 2 6
0	3. 0	0. 7 6	5. 1 6
0	5. 0	0. 7 5	5. 1 8
0. 2	0	2. 3 4	2. 1 1
0. 2	0. 2	1 0. 2 2	1 0. 1 3
0. 2	1. 0	1. 9 6	2. 7 3
0. 2	3. 0	2. 1 6	7. 6 2
0. 2	5. 0	1. 1 6	6. 4 4
1. 0	0	2. 7 6	0. 3 2
1. 0	0. 2	1. 9 5	0. 0 0
1. 0	1. 0	1. 6 9	1. 2 7
1. 0	3. 0	1. 0 7	3. 3 4
1. 0	5. 0	1. 0 3	4. 7 8
3. 0	0	2. 9 8	0. 5 6
3. 0	0. 2	2. 2 7	1. 6 9
3. 0	1. 0	2. 5 0	0. 9 9
3. 0	3. 0	1. 3 7	1. 7 6
3. 0	5. 0	1. 3 7	3. 2 2
5. 0	0	2. 4 9	1. 8 4
5. 0	0. 2	3. 1 0	5. 0 6
5. 0	1. 0	2. 2 6	1. 2 7
5. 0	3. 0	1. 7 1	0. 2 3
5. 0	5. 0	8. 8 4	8. 8 4

도 1~7 및 표 1~2에서 다음과 같은 결론을 도출해낸다.

① 예 1~3(연마 지립이 알루미나, 산화제로서 과산화수소를 첨가, 연마제 슬러리를 암모니아로 pH8로 조정한 경우)에 대해서, 도 1~2 및 표 1에서 알 수 있듯이 펩티드 농도를 1에서 5중량%로 증가시키면, 연마율은 190에서 500~600 (nm/min) 정도로 증가되고, 한편 환산 구리산화물 두께는 22에서 0(nm)으로 감소되어, 구리산화물의 피막 형성은 완전히 방지됨을 알 수 있다. 또, 상기 방법으로 측정한 환산 구리산화물 두께는 거의 0이 되지만, 연마율이 크게 증가된다는 면에서 구리 표면에는 연마 메카니즘을 유지하는 데에 충분한 매우 얇은 산화막이 항상 형성되어 표면이 활성화되어 있는 것으로 추정된다. 특히, pH 조정제로서 암모니아를 사용한 경우, 연마율을 대폭 향상시킬 수 있다. 또, 도 3에 나타낸 바와 같이 펩티드 대신에 아미노산인 글리신을 첨가한 경우에는, 펩티드와 동일한 효과는 볼 수 있으나, 글리신을 5중량% 첨가해도 구리산화물 피막의 형성을 완전히 방지할 수는 없음을 알 수 있다.

② 또, 예 4~6(연마 지립이 알루미늄, 산화제로서 과산화수소를 첨가, 연마제 슬러리를 수산화칼륨으로 pH13으로 조정된 경우)에서는, 도 4~5 및 표 1에서 알 수 있듯이 펩티드 농도를 1에서 5중량%로 증가시키면, 연마율은 80 내지 100 (nm/min) 정도로 증가되고 한편 환산 구리산화물 두께는 35에서 0(nm)으로 감소되어, 구리산화물의 피막 형성은 완전히 방지됨을 알 수 있다. 또, 도 6에 나타낸 바와 같이 펩티드 대신에 아미노산인 글리신을 첨가한 경우에는 펩티드와 동일한 효과는 볼 수 있으나, 글리신을 5중량% 첨가해도 구리산화물 피막의 두께가 35에서 20(nm)로 감소될 뿐으로, 구리산화물 피막 형성을 완전히 방지할 수는 없음을 알 수 있다.

③ 또, 예 7의 경우(연마 지립이 산화세륨이고, 과산화수소를 사용하지 않고 pH의 조정도 하지 않는 경우)에는, 도 7 및 표 1에 나타낸 바와 같이 펩티드 농도를 1에서 5중량%로 증가시키면, 환산 구리산화물 두께는 43에서 0(nm)로 감소되지만, 연마율도 23에서 5(nm/min) 정도로 감소된다는 면에서 펩티드 농도를 변화시켜도 연마율을 증가시킬 수는 없음을 알 수 있다.

④ 또, 탄탈판 및 석영유리판에 대하여, 예 1~7에서 사용된 연마제 지립에 의해 구리판과 동일한 조건에서 연마율을 측정하였으나, 이 경우에는 펩티드 또는 아미노산의 함유량을 변화시켜도 거의 일정한 연마율을 얻을 수 있음을 알 수 있다.

⑤ 또, 표 2에서 산화세륨과 알루미늄의 중량비를 적절하게 선택함으로써 각각의 연마율을 변화시킬 수 있음을 알 수 있다. 이런 점에 의해 연마전의 반도체기판의 패턴에 의해 바람직한 연마율비의 연마제 슬러리를 선택할 수 있다.

이상과 같은 결과에서 과산화수소 등의 산화제, pH 조정제의 종류 및 펩티드 농도 또는 이들 비율을 조정함으로써, Cu 등의 금속층의 연마율을 자유롭게 조정할 수 있는 연마제를 얻을 수 있다. 또, 이들 조건과 연마 지립인 산화세륨과 알루미늄의 중량비를 적절하게 선택함으로써, 용도에 따른 Cu 등의 금속층, 탄탈 등의 배리어층 및 SiO<sub>2</sub> 등의 절연층의 연마율비를 금속층을 과도하게 산화시키지 않고 자유롭게 조정할 수 있게 됨을 볼 수 있다.

이렇게 본 발명의 펩티드를 함유한 연마제를 사용함으로써, 특히 금속의 연마율을 자유롭게 제어할 수 있을 것으로 추정되고, 반도체 집적회로의 제조의 평탄화 공정을 적합하게 적용할 수 있다.

#### 산업상 이용 가능성

본 발명의 연마제는 반도체 디바이스 제조공정에서 금속층, 특히 앞으로의 반도체 디바이스의 미소 미세화를 위한 키 테크놀로지인 Cu층 등 및 탄탈 등의 배리어층을 연마하는 메탈 CMP용 연마제로서 유효하게 이용할 수 있어 반도체 디바이스 제조공업에서의 의의는 매우 크다.

#### (57) 청구의 범위

##### 청구항 1.

반도체 디바이스의 제조공정의 화학적 기계 연마용 연마제로서, 연마 지립(砥粒) 및 펩티드를 함유하며 반도체기판 상에 형성된 금속층 및/또는 배리어 (barrier)층을 연마하기 위한 연마제.

##### 청구항 2.

제 1 항에 있어서, 상기 연마 지립으로서 산화세륨 및/또는 알루미늄을 함유하는 연마제.

##### 청구항 3.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 펩티드가 2~30개의 아미노산 단위를 포함하는 연마제.

청구항 4.

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 펩티드가 글리실글리신 (Gly-Gly), 알라닐-알라닌(Ala-Ala), 글리실알라닌(Gly-Ala), 알라닐글리신(Ala-Gly), 글리실글리실글리딘(Gly-Gly-Gly) 또는 이것들의 2~7량체인 연마제.

청구항 5.

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 기재된 연마제를 수계(水系) 매체에 대하여 고형분 농도 0.1~30중량%로 현탁시킨 슬러리로 이루어진 연마제 슬러리.

청구항 6.

제 5 항에 있어서, 연마제 슬러리 중의 펩티드 함유량이 0.1~20중량%인 연마제 슬러리.

청구항 7.

제 5 항 또는 제 6 항에 있어서, 산화제가 함유되는 연마제 슬러리.

청구항 8.

제 7 항에 있어서, 상기 산화제가 과산화수소인 연마제 슬러리.

청구항 9.

제 5 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, pH 조정제로 pH를 7이상으로 한 연마제 슬러리.

청구항 10.

제 9 항에 있어서, 상기 pH 조정제가 암모니아 또는 칼륨 화합물인 연마제 슬러리.

청구항 11.

제 5 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 금속층이 Cu 또는 Cu 합금으로 이루어진 연마제 슬러리.

청구항 12.

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 기재된 연마제 또는 연마제 슬러리를 화학적 기계 연마장치의 연마포(布)에 담지시키고, 이 연마포를 반도체기판이 갖는 금속층 및/또는 배리어층과 접촉시킴으로써, 그 적어도 일부를 연마하는 것을 특징으로 하는 반도체기판의 연마방법.

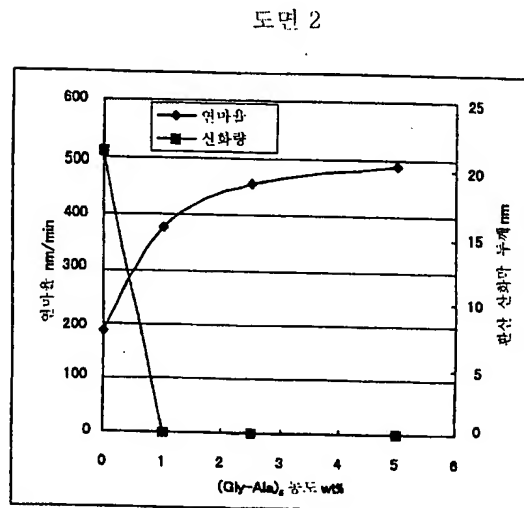
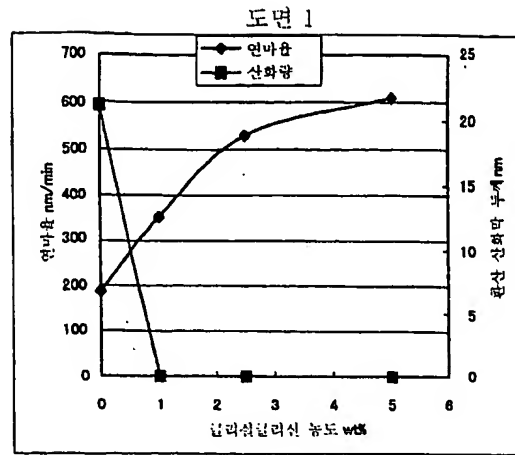
청구항 13.

제 12 항에 있어서, 상기 금속층이 Cu 또는 Cu 합금인 연마방법.

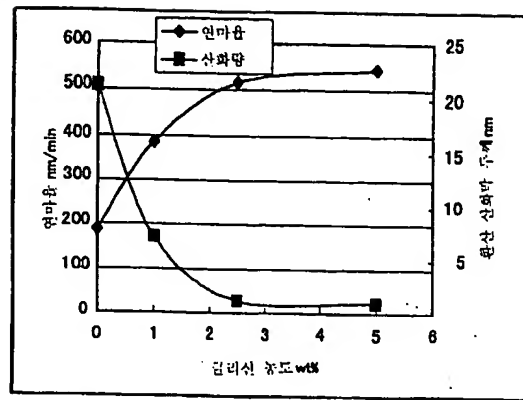
청구항 14.

제 12 항 또는 제 13 항에 있어서, 상기 배리어층의 탄탈인 연마방법.

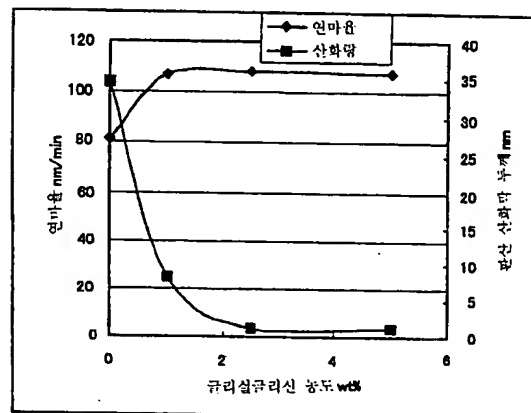
도면



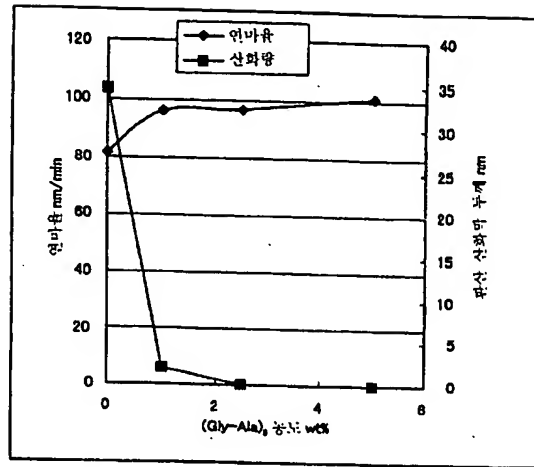
도면 3



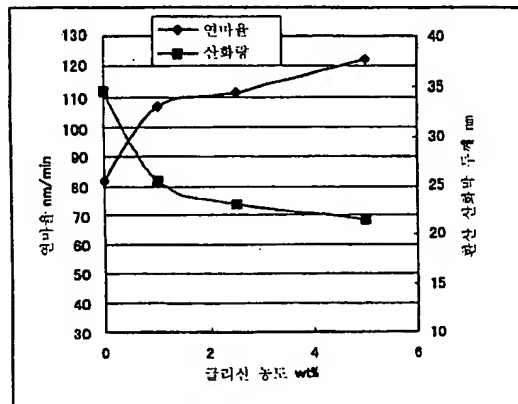
도면 4



도면 5



도면 6





도면 7

